

**COPPER ELECTROLESS PLATING SOLUTION**

**Publication number:** JP5148662

**Publication date:** 1993-06-15

**Inventor:** TAKITA TAKAO; SHIMAZAKI TAKESHI

**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD

**Classification:**

**- international:** *C23C18/40; H05K3/18; C23C18/31; H05K3/18; (IPC1-7): C23C18/40; H05K3/18*

**- European:**

**Application number:** JP19910314525 19911128

**Priority number(s):** JP19910314525 19911128

**Report a data error here**

**Abstract of JP5148662**

**PURPOSE:** To improve the appearance, deposition rate and stability of a copper electroless plating soln. without using a harmful cyanogen or cyanide compd. in the plating of a printed circuit board.

**CONSTITUTION:** Hydantoin is added to the basic composition of a copper electroless plating soln. The copper electroless plating soln. added with nonpoisonous hydantoin has the same characteristic as the case when a harmful cyanogen or cyanide compd. is used as a stabilizer, and the soln. stability, plating rate and plating appearance are excellent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 2 3 C 18/40  
// H 0 5 K 3/18

識別記号  
F

庁内整理番号  
6736－4E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3－314525	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)11月28日	(72)発明者	滝田 隆夫 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社電子部品事業部内
		(72)発明者	嶋崎 威 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社電子部品事業部内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 無電解銅めっき液

(57)【要約】

【目的】 プリント配線板のめっきにおいて、無電解銅めっき液の安定剤に有害なシアン及びシアン化合物を使用しないで、しかも外観、析出速度、液安定性を向上させる。

【構成】 無電解銅めっき液の基本組成にヒダントインを添加する。基本組成に無毒のヒダントインを添加した無電解銅めっき液は、有害なシアン及びシアン化合物を安定剤として使用した場合と同様の特性を有するので、液安定性、めっき析出速度及びめっき析出外観に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第2銅塩、銅錯化剤、還元剤及びpH調整剤を主成分とする無電解銅めっき液に、ヒダントインを添加することを特徴とする無電解銅めっき液。

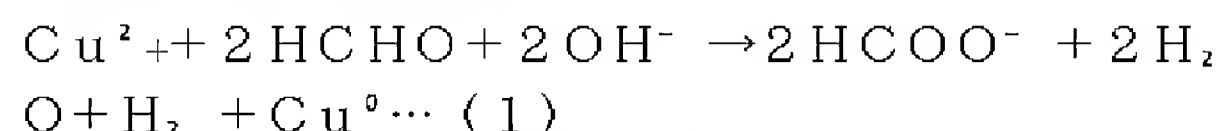
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、印刷配線板に用いられる無電解銅めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無電解銅めっき液は、第2銅塩、銅錯化剤、還元剤及びpH調整剤から成っており、その反応は次式で示される。



しかし、これらの組成物だけで得られた析出膜は脆く、また液安定性も悪い。それは、めっきの副反応として酸化銅(Ⅰ)が生成され易い為で、それを核に銅が析出する反応が促進されるからである。そこで、酸化銅(Ⅰ)をいかに錯化させるかが重要になってくるが、従来では、安定剤としてシアン及びシアン化合物を添加している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、安定剤としてシアン及びシアン化合物を添加する場合、これらの物質は有毒物質なので、薬品の取扱い上及び公害上の点から使用しづらいという不具合があった。

【0004】また、特性面では、スルーホール基材との密着性が悪く、めっきの析出応力が原因でスルーホール内壁にふくれが生じ易いという不具合もあった。

【0005】一方、シアン化合物を含まない安定剤としては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル、エチルアミノエタノールアミン、ロダニンなどの窒素系有機化合物やチオ尿素、2-メルカプトベンゾチアゾール、硫化カリウムなどのイオウ系化合物等の各種の安定剤が用いられている(特開昭52-1733号公報、特公昭43-12966号公報)。

【0006】しかしながら、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジルは、第2銅塩の錯化剤にエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用いた厚付無電解銅めっき液の安定性と析出銅皮膜の改良に効果があるが、常温で使うと少量の添加量でもめっき析出速度を抑制させると共に、析出外観が茶かっ色になり、銅張積層板の銅箔とめっき析出銅間の密着力が悪くなるという不具合があった。

【0007】また、エチルアミノエタノールアミン、ロダニン、チオ尿素、2-メルカプトベンゾチアゾール、硫化カリウムなども、少量の添加で析出速度を抑制し、めっき析出銅の外観を悪くするという不具合があった。

【0008】本発明は、上記の如き従来の課題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、無電解銅めっき液の安定剤に有害なシアンやシアン化合物を含まな

いで、しかも液安定性、めっき析出外観及びめっき析出速度に優れた無電解銅めっき液を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、第2銅塩、銅錯化剤、還元剤及びpH調整剤を主成分とする無電解銅めっき液に、ヒダントインを添加することを特徴とする。

【0010】本発明において基本組成とする薄付用無電解銅めっき液は、第2銅塩、錯化剤、還元剤及び水酸化アルカリ等のpH調整剤からなる水溶液である。

【0011】第2銅塩としては、硫酸銅、硝酸銅、塩化第2銅等がある。

【0012】錯化剤としては、酒石酸カリウム・ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸があるが、廃液処理のしやすい点で酒石酸カリウム・ナトリウムが好ましい。

【0013】還元剤としてはホルマリンが一般的に多く使用されているが、パラホルムアルデヒドでも良い。

【0014】水酸化アルカリは、pHを調整する目的で添加されており、pH12.00~13.00に調整するのが良い。

【0015】本発明の特徴とするところは、上記基本組成にさらにヒダントインを加えたことである。ヒダントインの濃度は、0.5PPm~60PPmで使用する。ヒダントイン0.5PPm未満では、液安定性に効果が小さく、また、60PPmを超えるとめっき析出速度が低下する。

【0016】

【作用】基本組成に無毒のヒダントインを添加した無電解銅めっき液は、有害なシアン及びシアン化合物を安定剤として使用した場合と同様の特性をし、液安定性、めっき析出速度及びめっき析出外観に優れる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

無電解銅めっき液の基本組成として、硫酸銅・5水塩15g/l、酒石酸カリウム・ナトリウム25g/l、ホルマリン(37%)20ml/l、水酸化ナトリウム10g/l(pH12.55)から成る無電解銅めっき液に、ヒダントイン30PPmを添加して、温度24℃、めっき被面積1.0dm<sup>2</sup>/lで20分間めっきを施した。

【0019】以下、めっき析出外観、めっき析出速度、液安定性についての使用結果を調べたが、このうちめっき析出速度は、ステンレス板(100mm×50mm)を表1に示す処理工程で処理し、得られためっき厚みを重量法で算出したものである。

【0020】

【表1】

NO.	前 処 理 工 程	処理時間
1	CLC-201 60℃	4分
2	湯 洗	2分
3	水 洗	2分
4	過硫酸アンモニウム	2分
5	水 洗	1分
6	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1分
7	水 洗	1分
8	プリディップ (PD-201)	3分
9	HS-201B	8分
10	水 洗	3分
11	ADP-501	5分
12	水 洗	1分
13	無電解銅めっき	30分

但し、CLC-201は日立化成工業（株）製脱脂用クリーナーコンディショナー、プリディップは水切り処理、PD-201は日立化成工業（株）製無電解めっき用前処理液、HS-201Bは日立化成工業（株）製無電解銅めっき用触媒、ADP-01は日立化成工業（株）製密着促進剤を示す。

【0021】また、液安定性の評価は、上記（1）式で表わされるように、副反応で生じる酸化銅（Cu<sub>2</sub>O）が核となり進行する。そこで、直接、酸化銅を5mg／301めっき液に添加し、5時間放置後のビーカー底に析出した分解銅の有無を外観により判断した。

【0022】表2（a）に使用した安定剤の種類、表2（b）に各検査結果を示す。

【0023】

【表2】

(a)

	安 定 剤	濃 度 (PPm)
実施例1	ヒダントイン	30
比較例1	基本構成	—
比較例2	シアン化ナトリウム	20
比較例3	チオ尿素	5
	α, α'-ジピリジル	3

(b)

	結 果			
	外 観	析出速度 (注)	液 安 定 性	備考
実施例1	ピンク色	0.27 μm/20分	分解銅 無し	無毒
比較例1	ピンク色	0.35 μm/20分	" 有り	無毒
比較例2	ピンク色	0.28 μm/20分	" 無し	有毒
比較例3	茶かっ色	0.12 μm/20分	" やや有り	無毒

#### 比較例1

つぎに、比較例として、実施例1で示した組成物中からヒダントインを除いてめっきを行った。この場合のめっき特性を表2（b）に示す。

#### 【0024】比較例2

つぎに、実施例1で示した組成物にシアン化ナトリウムを20PPm添加し、めっきを行った。この場合の、めっき特性を表2（b）に示す。

#### 【0025】比較例3

さらに、実施例1で示した組成物にチオ尿素5PPm、

5

$\alpha-\alpha'$  ジピリジル 3 mg / l を添加し、めっきを行った。めっき特性を表2 (b) に示す。

【0026】

【発明の効果】本発明では、有害なシアン及びシアン化

6

合物を使用しないで、しかも液安定性、めっき析出外観及びめっき析出速度に優れた無電解銅めっき液を得ることができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-148662

(43)Date of publication of application : 15.06.1993

(51)Int.Cl.

C23C 18/40  
// H05K 3/18

(21)Application number : 03-314525

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1991

(72)Inventor : TAKITA TAKAO  
SHIMAZAKI TAKESHI

## (54) COPPER ELECTROLESS PLATING SOLUTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the appearance, deposition rate and stability of a copper electroless plating soln. without using a harmful cyanogen or cyanide compd. in the plating of a printed circuit board.

CONSTITUTION: Hydantoin is added to the basic composition of a copper electroless plating soln.

The copper electroless plating soln. added with nonpoisonous hydantoin has the same characteristic as the case when a harmful cyanogen or cyanide compd. is used as a stabilizer, and the soln. stability, plating rate and plating appearance are excellent.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Non-electrolytic copper plating liquid adding hydantoin in non-electrolytic copper plating liquid which uses cupric salt, a copper complexing agent, a reducing agent, and a pH adjuster as the main ingredients.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the non-electrolytic copper plating liquid used for a printed circuit board.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, non-electrolytic copper plating liquid comprises cupric salt, the copper complexing agent, the reducing agent, and the pH adjuster.

The reaction is shown by the following formula.



However, the deposit film obtained only with these constituents is weak, and its liquid ammonia quality is also bad. That is because the reaction to which it is because copper(I) oxide is easy to be generated as a side reaction of plating, and copper deposits it in a core is promoted. Then, although it becomes important how copper(I) oxide is made to complex, in the former, cyanogen and a cyanide compound are added as stabilizer.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since these substances were toxic materials when adding cyanogen and a cyanide compound as stabilizer, it was used from the point on the handling of medicine, and a public nuisance, and there was fault of \*\*\*\*\*.

[0004] In respect of the characteristic, adhesion with a through hole substrate was bad, and the fault of being easy to produce a blister in a through hole wall owing to also had precipitation stress of plating.

[0005] On the other hand as stabilizer which does not contain a cyanide compound, Nitrogen system organic compounds and thiourea, such as alpha and alpha'-dipyridyl, ethylamino ethanolamine, and rhodanine, Various kinds of stabilizer, such as sulfur system compounds, such as 2-mercaptobenzothiazole and a potassium sulfide, is used (JP,52-1733,A, JP,43-12966,B).

[0006] However, although alpha and alpha'-dipyridyl has an effect in the stability of non-[ with thickness ] electrolytic copper plating liquid and improvement of a deposit copper film which used ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) for the complexing agent of cupric salt, When used at ordinary temperature, the plating deposition rate was made to control also with a little additions, and there was fault that deposit appearance became tea and a color and the adhesion power between copper foil of copper clad laminate and plating deposit copper worsened.

[0007] Ethylamino ethanolamine, rhodanine, thiourea, 2-mercaptobenzothiazole, a potassium sulfide, etc. controlled the deposition rate by a little addition, and had the fault which, if the worst happens, says the appearance of plating deposit copper.

[0008] This invention was made in view of the conventional technical problem like the above, and there is a place made into the purpose in providing the non-electrolytic copper plating liquid which was moreover excellent in liquid ammonia quality, plating deposit appearance, and a plating deposition rate without including cyanogen and the cyanide compound of non-electrolytic copper plating liquid harmful to stabilizer.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention adds hydantoin to achieve the above objects in non-



electrolytic copper plating liquid which uses cupric salt, a copper complexing agent, a reducing agent, and a pH adjuster as the main ingredients.

[0010]Non-electrolytic copper plating liquid for \*\*\*\* made into basic composition in this invention is solution which consists of pH adjusters, such as cupric salt, a complexing agent, a reducing agent, and hydroxylation alkali.

[0011]As cupric salt, there are copper sulfate, a cupric nitrate, cupric chloride, etc.

[0012]As a complexing agent, although there are sodium potassium tartrate and ethylenediaminetetraacetic acid, sodium potassium tartrate is preferred at a point which waste liquid treatment tends to carry out.

[0013]Paraformaldehyde may be sufficient although many formalin is generally used as a reducing agent.

[0014]It is added in order to adjust pH, and hydroxylation alkali is good to adjust to pH 12.00-13.00.

[0015]A place by which it is characterized [ of this invention ] is having added hydantoin to the above-mentioned basic composition further. Concentration of hydantoin is used by 0.5PPm - 60PPm. Less than [ hydantoin 0.5PPm ], an effect is small to liquid ammonia quality, and if 60PPm is exceeded, a plating deposition rate will fall.

[0016]

[Function]The non-electrolytic copper plating liquid which added nonpoisonous hydantoin to basic composition carries out the same characteristic as the case where harmful cyanogen and cyanide compound are used as stabilizer, and is excellent in liquid ammonia quality, a plating deposition rate, and plating deposit appearance.

[0017]

[Example]Hereafter, although this invention is explained based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0018]As basic composition of an example 1 radio solution copper plating solution, 15 g/l of copper sulfate and 5 monohydrates, Hydantoin 30PPm is added in the non-electrolytic copper plating liquid which comprises 25 g/l of sodium potassium tartrate, formalin (37%) 20 ml/l, and 10 g/l (pH 12.55) of sodium hydroxide, Plating was performed for 20 minutes by temperature [ of 24 \*\* ], and area-ed [ plating ] 1.0dm<sup>2</sup>/l.

[0019]Hereafter, although plating deposit appearance, the plating deposition rate, and the use result about liquid ammonia quality were investigated, a plating deposition rate computes the plating thickness obtained by processing a stainless plate (100 mm x 50 mm) by down stream processing shown in Table 1 with a weight method.

[0020]

[Table 1]

NO.	前 処 理 工 程	処理時間
1	CLC-201 60℃	4分
2	湯 洗	2分
3	水 洗	2分
4	過硫酸アンモニウム	2分
5	水 洗	1分
6	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1分
7	水 洗	1分
8	プリディップ (PD-201)	3分
9	HS-201B	8分
10	水 洗	3分
11	ADP-501	5分
12	水 洗	1分
13	無電解銅めっき	30分

CLC-201 However, the cleaner conditioner for degreasing by Hitachi Chemical Co., Ltd., As for PURIDIPPU, the pretreatment liquid for nonelectrolytic plating by Hitachi Chemical Co., Ltd. and HS-201B show the adhesion accelerator by Hitachi Chemical Co., Ltd. drainer processing and PD-201, as for catalyst for Hitachi Chemical Co., Ltd. make non-electrolytic copper plating, and ADP-01.

[0021]The copper oxide (Cu<sub>2</sub>O) produced in a side reaction serves as a core, and evaluation of liquid ammonia quality advances so that it may be expressed with the above-mentioned (1) formula. Then, directly, copper oxide was added in 5mg [/l.] plating liquid, and the existence of the decomposition copper which deposited at the beaker bottom after 5-hour neglect was judged by appearance.

[0022]Each inspection result is shown in the kind of stabilizer used for Table 2 (a), and Table 2 (b).

[0023]

[Table 2]

(a)

	安 定 剤	濃 度 (PPm)
実施例1	ヒダントイン	30
比較例1	基本構成	—
比較例2	シアン化ナトリウム	20
比較例3	チオ尿素	5
	α, α'-ジピリジル	3

(b)

	結 果			
	外 観	析出速度 (注)	液 安 定 性	備考
実施例1	ピンク色	0.27 μm/20分	分解銅 無し	無毒
比較例1	ピンク色	0.35 μm/20分	" 有り	無毒
比較例2	ピンク色	0.25 μm/20分	" 無し	有毒
比較例3	茶かっ色	0.12 μm/20分	" やや有り	無毒

Except for hydantoin, it plated out of the constituent shown in Example 1 as a comparative example

for ranking next comparative example 1. The plating characteristic in this case is shown in Table 2 (b).

[0024]It plated by carrying out 20PPm addition of the sodium cyanide at the constituent shown in Example 1 for ranking next comparative example 2. The plating characteristic in this case is shown in Table 2 (b).

[0025]It plated by adding thiourea 5PPm and alpha-alpha' dipyridyl 3 mg/l to the constituent shown in the comparative example 3 pan in Example 1. The plating characteristic is shown in Table 2 (b).

[0026]

[Effect of the Invention]In this invention, the non-electrolytic copper plating liquid which was moreover excellent in liquid ammonia quality, plating deposit appearance, and a plating deposition rate can be obtained without using harmful cyanogen and cyanide compound.

---

[Translation done.]